

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

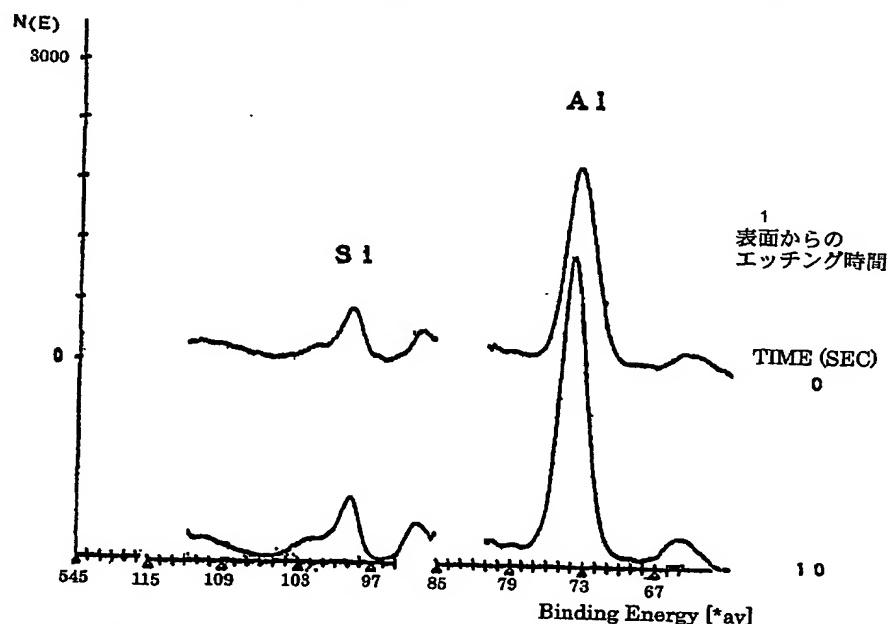
(10) 国際公開番号
WO 2004/065659 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 18/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016579
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-8933 2003 年 1 月 17 日 (17.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横山 泰明 (YOKOYAMA, Yasuaki) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING SILICON-ALUMINUM FILM, SILICON-ALUMINUM FILM AND METHOD FOR FORMING THE SAME

(54) 発明の名称: シリコン・アルミニウム膜形成用組成物、シリコン・アルミニウム膜およびその形成方法



(57) Abstract: A composition for forming a silicon-aluminum film, characterized in that it comprises a silicon compound and an aluminum compound; and a method for forming a silicon-aluminum film, which comprises forming a coating film of the above composition and then subjecting the coating film to a thermal treatment and/or an optical treatment. The composition and the method allow the formation of a silicon-aluminum film with ease and simplicity at a reduced production cost without the need for an expensive vacuum apparatus or high frequency apparatus.

[続葉有]



パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: シリコン化合物およびアルミニウム化合物を含有するシリコン・アルミニウム膜形成用組成物。シリコン・アルミニウム膜は、上記組成物の塗膜を形成し次いで熱および/または光処理することにより形成される。上記組成物および方法により、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコン・アルミニウム膜を簡便に形成することができる。

明 細 書

5 シリコン・アルミニウム膜形成用組成物、シリコン・アルミニウム膜
およびその形成方法

技術分野

本発明は、シリコン・アルミニウム膜形成用組成物、シリコン・アルミニウム膜およびその形成方法に関する。

10 背景技術

シリコン太陽電池セルには、光照射により発生した電力を取り出して利用するため電極が形成されている。このような電極材料としては、発生電力をできるだけ損失なく取り出すため、シリコン-電極界面で整流がないこと、直列抵抗がないこと、接着強度が強いこと等の諸要求を満たすことが必要となる。このような
15 観点から、シリコン太陽電池用電極材料としては、Ni、Au、Ag、Ti、Pd、Alなどが使用されており、とくにp型シリコン層上に形成する電極材料としてはAlが好ましいとされている（浜川圭弘、桑野幸徳共編、アドバンストエレクトロニクスI-3、「太陽エネルギー光学、太陽電池」、初版第6刷、培風館、2000年2月10日、75ページ参照）。

20 しかし、シリコン層上に直接アルミニウム電極を形成すると、シリコンとアルミニウムのバンドギャップが相異なるため、いわゆるショットキー接合を形成することとなり、電力取り出しの際に損失を生ずることが避けられない。

上記問題を解決するために、シリコン層とアルミニウム電極との間に、シリコン・アルミニウム合金からなる層を設けてバンドギャップを調整する方法が提案
25 されている（S. S. Cohen, G. Gildenblat, M. Ghezzi, D. M. Brown, J. Elect. Soc., 1982年, 129巻, 1335ページ参照）。このようなシリコン・アルミニウム層を形成するには、従来、スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法や、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）法、熱

CVD法、光CVD法、MOCVD法（Metal organic CVD）、反応性イオンプレーティング法等の化学蒸着法が用いられている（特開2002-175983号公報参照）。

5 しかし、これら蒸着法は物理蒸着であると化学蒸着であるに関わらず気相中でシリコンおよびアルミニウムを堆積するために、装置が大掛かりでコストが高く且つ粒子状の堆積物や酸化物が生じ易く大面積基板への塗膜が困難、且つ生産コストが高いという問題があった。

10 また、蒸着法は物理蒸着、化学蒸着に関係なく真空下でガス状になる化合物を使用するために、原料の化合物が制約され且つ密閉性の高い真空装置を必要とし、製造コストを高める要因になっていた。

15 一方、種々の電気回路においては、電圧降下、電圧分割、モジュール熱発生用などのため抵抗器が用いられている。一般に抵抗器は、その目的や設置位置等に応じて種々の電気抵抗値を持つものを複数使用することが必要となるため、このような抵抗器を有する電気回路は一定の大きさを有することを余儀なくされ、電気機器の小型化の阻害原因となっている。

20 もし配線材料に任意の電気抵抗を付与することができれば、回路中の抵抗器の多くは不要となり、電気機器の小型化に資する。このような配線材料としてシリコン・アルミニウム合金が有望視されているが、上記したようにその形成には大掛かりな装置が必要であり、コスト高となるためこの分野での検討はほとんどなされていない。

 上記のような事情のもと、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコン・アルミニウム膜の工業的成膜法が強く求められていた。

発明の開示

25 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、その目的は、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコン・アルミニウム膜を簡便に形成するための組成物、その組成物を用いてシリコン・アルミニウム膜を形成する方法およびその方法により形成されたシリコン・アルミニウム膜を提供す

ることにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第一に、シリコン化合物およびアルミニウム化合物を含有することを特徴とするシリコン・アルミニウム膜
5 形成用組成物によって達成される。

また、本発明の上記目的および利点は、第二に、基体上に上記のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物の塗膜を形成し、次いで熱および／または光処理することを特徴とする、シリコン・アルミニウム膜の形成方法によって達成される。

さらに本発明の上記目的および利点は、第三に、上記本発明方法により形成されたシリコン・アルミニウム膜によって達成される。
10

本発明において、「シリコン・アルミニウム膜」とは、シリコンとアルミニウムの混合物あるいは原子間化合物を意味している。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

図面の簡単な説明

15 図1は、実施例1で得られたシリコン・アルミニウム膜のESCAスペクトルである。

発明の好ましい実施形態

シリコン・アルミニウム膜形成用組成物

20 本発明のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物は、シリコン化合物およびアルミニウム化合物を含有する。

シリコン化合物は、本発明の目的を達成することができる限り、その種類は問わない。

例えば下記式(1)～(4)のそれぞれで表わされる化合物を好ましいものとして挙げることができる。これらは1種または2種以上一緒に用いることができる。
25



ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基を表す。

aは2以上の整数である。



ここで、Xは上記式(2)におけると同じであり、bは3以上の整数である。



ここで、Xは上記式(2)におけると同じであり、cは6以上の整数である。



ここで、Xは上記式(2)におけると同じである。

上記1価の有機基としては、例えば、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、アルキニル基、炭素数6～12の芳香族基等を挙げることができる。

- 10 上記式(1)～(4)のそれぞれで表される化合物としては、例えばハロゲン化シラン化合物、環状シラン化合物、鎖状シラン化合物、スピロ構造のシラン化合物、および多環状シラン化合物ならびにこれらシラン化合物に光を照射した高分子量化シラン化合物等を挙げることができる。

- これら化合物の具体例としては、例えばハロゲン化シラン化合物としてテトラ
15 クロロシラン、テトラプロモシラン、ヘキサクロロジシラン、ヘキサプロモジシラン、オクタクロロトリシラン、オクタプロモトリシラン等；
環状シラン化合物としてシクロトリシラン、シクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、ヘプタシラン、シクロオクタシラン等；

- 20 鎖状シラン化合物としてn-ペンタシラン、iso-ペンタシラン、neo-ペンタシラン、n-ヘキサシラン、n-ヘプタシラン、n-オクタシラン、n-ノナシラン等；

- スピロ構造のシラン化合物として1,1'-ビスクロブタシラン、1,1'-ビスシクロペンタシラン、1,1'-ビスシクロヘキサシラン、1,1'-ビスシクロヘプタ
25 シラン、1,1'-シクロブタシリルシクロペンタシラン、1,1'-シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1,1'-シクロブタシリルシクロヘプタシラン、
1,1'-シクロペンタシリルシクロヘキサシリルシラン、1,1'-シクロペンタシリルシクロヘプタシラン、1,1'-シクロヘキサシリルシクロヘプタシラ

ン、スピロ〔2, 2〕ペンタシラン、スピロ〔3, 3〕ヘプタシラン、スピロ〔4, 4〕ノナシラン、スピロ〔4, 5〕デカシラン、スピロ〔4, 6〕ウンデカシラン、スピロ〔5, 5〕ウンデカシラン、スピロ〔5, 6〕ウンデカシラン、スピロ〔6, 6〕トリデカシラン等；

- 5 多環状シラン化合物としてヘキサシラプリズマン、オクタシラキューバン等を挙げることができる。

上記式（1）～（4）において、Xとしては水素原子またはハロゲン原子であることが好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

- また、上記式（1）～（4）のそれぞれで表される化合物としては、ハロゲン
10 化シラン化合物、式（3）の環状シラン化合物、および式（2）の鎖状シラン化合物が好ましく、それらのうち、環状シラン化合物がさらに好ましい。

シラン化合物の特に好ましい具体例としては、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン等が挙げられる。

- 前記シラン化合物に光を照射した高分子量化シラン化合物を合成する際に使用
15 できる光としては、可視光線、紫外線、遠紫外線の他、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源としては、好ましくは
20 10～5,000Wの出力のものが用いられる。通常100～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は原料のシラン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが、170nm～600nmが好ましい。

- 光照射処理を行う際の温度は、好ましくは室温～300℃以下である。処理時間は、好ましくは、0.1分～3時間程度、より好ましくは0.1～30分程度
25 である。光照射処理は、非酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。

また、光照射処理は、適当な溶媒の存在下に行ってもよい。このような溶媒としては、本発明の組成物の任意添加成分として後述する溶媒と同様のものを使用することができる。

本発明で用いられるアルミニウム化合物は、本発明の目的を達成することができる限り、その種類は問わない。

例えば下記式 (5)



- 5 ここで、Yは水素原子または一価の有機基である
で表される化合物およびアミン化合物と水素化アルミニウムの錯体を好ましいものとして挙げることができる。これらは1種または2種以上で用いることができる。

- 10 上記式 (5) におけるYとしての上記1価の有機基としては、例えば、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、アルキニル基、炭素数6～12のアリール基等を挙げることができる。

- 15 上記式 (5) で表されるアルミニウム化合物の具体例としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリーn-プロピルアルミニウム、トリシクロプロピルアルミニウム、トリーn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリーt-ブチルアルミニウム、トリー2-メチルブチルアルミニウム、トリーn-ヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジメチルフェニルアルミニウム、ジエチルフェニルアルミニウム、ジイソブチルフェニルアルミニウム、
20 ム、メチルジフェニルアルミニウム、エチルジフェニルアルミニウム、イソブチルジフェニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジフェニルアルミニウムヒドリド、ジメチルメタクリルアルミニウム、ジメチル(フェニルエチニル)アルミニウム、ジフェニル(フェニルエチニル)アルミニウム等を挙げるこ
25 る。これらのアルミニウム化合物は、単独でも、あるいは2種以上一緒に使用することもできる。

前記アミン化合物と水素化アルミニウムの錯体は、J. K. Ruffら、J. Amer. Chem. Soc., 82巻, 2141ページ, 1960年、G. W

・ Fraserら、J. Chem. Soc. , 3742ページ, 1963年、J
 ・ L. Atwoodら、J. Amer. Chem. Soc. , 113巻, 818
 3ページ, 1991年等の方法に準じて合成できる。

アミン化合物と水素化アルミニウムの錯体を構成するアミン化合物は下記式 (6) で表される。



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、環式アルキル基またはアリール基である。)

式(6)中、 R^1 、 R^2 および R^3 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基の如き飽和アルキル基、メタアリール基の如き不飽和基を有するアルケニル基、フェニルエチニル基の如きアルキニル基、シクロプロピル基の如き環式アルキル基、フェニル基、ベンジル基の如きアリール基を有する基などを好適に使用することができる。またこれらアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は直鎖状でもよく環状でもよくまた分岐していてもよい。

上記式(6)で示されるアミン化合物の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリシクロプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-t-ブチルアミン、トリ-2-メチルブチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリ(2-エチルヘキシル)アミン、トリオクチルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、ジメチルフェニルアミン、ジエチルフェニルアミン、ジイソブチルフェニルアミン、メチルジフェニルアミン、エチルジフェニルアミン、イソブチルジフェニルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-t-ブチルアミン、メチルエチルアミン、メチルブチルアミン、ジ-n-ヘ

キシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ（２－エチルヘキシル）アミン、ジ
オクチルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、メチルフェニルアミン
、エチルフェニルアミン、イソブチルフェニルアミン、メチルメタクリルアミン
、メチル（フェニルエチニル）アミン、フェニル（フェニルエチニル）アミン、
5 メチルアミン、エチルアミン、*n*－プロピルアミン、イソプロピルアミン、シク
ロプロピルアミン、*n*－ブチルアミン、イソブチルアミン、*t*－ブチルアミン、
2－メチルブチルアミン、*n*－ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、2－エ
チルヘキシルアミン、オクチルアミン、フェニルアミン、ベンジルアミン、エチ
レンジアミン、*N*，*N*′－ジメチルエチレンジアミン、*N*，*N*′－ジエチルエチ
10 レンジアミン、*N*，*N*，*N*′，*N*′－テトラメチルエチレンジアミン、*N*，*N*，
N′，*N*′－テトラエチルエチレンジアミン、*N*，*N*′－ジイソプロピルエチレ
ンジアミン、*N*，*N*′－ジ－*t*－ブチルエチレンジアミン、*N*，*N*′－ジフェニ
ルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1，7－ジメチル－1，4，7－
トリアザヘプタン、1，7－ジエチル－1，4，7－トリアザヘプタン、トリエ
15 チレントトラアミン、フェニレンジアミン、*N*，*N*，*N*′，*N*′－テトラメチル
ジアミノベンゼン、1－アザビシクロ〔2．2．1〕ヘプタン、1－アザビシク
ロ〔2．2．2〕オクタン（キヌクリジン）、1－アザシクロヘキサン、1－ア
ザシクロヘキサン－3－エン、*N*－メチル－1－アザシクロヘキサン－3－エン
、モルホリン、*N*－メチルモルホリン、*N*－エチルモルホリン、ピペラジン、*N*
20 ，*N*′，*N*″－トリメチル－1，3，5－トリアザシクロヘキサン等を用いるこ
とができる。

これらのうち、アンモニア、トリエチルアミン、フェニルジメチルアミン、ト
リイソブチルアミン、ジイソブチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリフェ
ニルアミン等が好ましく使用できる。

25 これらのアミン化合物は、単独でも、あるいは2種以上一緒に使用することが
できる。

本発明で用いられるアルミニウム化合物としては、アミン化合物と水素化アル
ミニウムの錯体が好ましく、そのうちでも、トリエチルアミンと水素化アルミニ

ウムとの錯体、アンモニアと水素化アルミニウムとの錯体、フェニルジメチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体、トリイソブチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体、ジイソプロピルアミンと水素化アルミニウムとの錯体、トリイソプロピルアミンと水素化アルミニウムとの錯体およびトリフェニルアミンと水素化アルミニウムとの錯体がさらに好ましい。

上記シリコン化合物とアルミニウム化合物の使用割合は、その目的とするシリコン・アルミニウム膜の用途に応じて適宜に設定することができる。

例えば、形成されるシリコン・アルミニウム膜に半導体特性を付与する場合には、 Al/Si の原子比を $10^{-5} \sim 10^{-2}$ として用いることができる。

一方、形成されるシリコン・アルミニウム膜に導電性を付与する場合には、 Al/Si の原子比を0.3以上とすることができる。この値を2以上とすれば形成されるシリコン・アルミニウム膜に十分な導電性を付与することができ、配線や電極材料として用いるために好適なシリコン・アルミニウム膜を得ることができる。

なお、本発明のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物から形成されるシリコン・アルミニウム膜中の Al/Si は、原料たる組成物中の Al/Si 比より大きくなる傾向が認められるから、シリコン・アルミニウム膜形成用組成物中の Al/Si 比はそのような実験的傾向を考慮して設定されるべきである。

本発明のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物は、上記シリコン化合物とアルミニウム化合物の他に、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

このようなその他の成分としては、例えば、金属または半導体の粒子、金属酸化物の粒子、界面活性剤等を挙げることができる。

上記金属または半導体の粒子は、得られるシリコン・アルミニウム膜の電気特性を調整するために含有させることができる。その具体例としては例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニオブウム、チタン、ケイ素、インジウム、スズ等から選択される少なくとも一種を含有することができる。金属または半導体の粒子の粒子径としては、例えば $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度が好ましい。粒子の形状は、例えば略球形の他、円盤状、円柱状、多角柱状、鱗片状等の任意の

形状とすることができる。金属または半導体の粒子の含有量は、上記シリコン化合物およびアルミニウム化合物ならびに金属または半導体の粒子の合計量に対して、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下である。

上記金属酸化物の粒子は、膜の緻密性を向上させる目的で含有させることができる。その具体例としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素等から選択される少なくとも一種以上を含有することができる。金属酸化物の粒子の粒子径および形状は、上記金属または半導体の粒子におけると同様であり、また、金属酸化物の粒子の含有量は、上記シリコン化合物およびアルミニウム化合物ならびに金属酸化物の粒子の合計量に対して、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。

上記界面活性剤は、本発明のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物を塗布すべき基体に対する濡れ性を改良し、塗膜の表面平滑性を改良し、塗膜のぶつぶつやゆず肌の発生などを防止するために含有させることができる。

このような界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤などを挙げるることができる。

上記フッ素系界面活性剤としては、例えば、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F173（以上、大日本インキ（株）製）、アサヒガードAG710（旭硝子（株）製）、フロラードFC-170C、同FC430、同FC431（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（以上、旭硝子（株）製）、BM-1000、同1100（以上、B. M-Chemie社製）、Schsego-Fluor（Schwegmann社製）などを挙げるができる。

上記シリコーン系界面活性剤としては、例えばポリメチルシロキサン、ポリメチルシロキサン-オキシエチレン共重合体、直鎖状ジメチルポリシロキサン- α 、 ω -ジヒドロ化合物とポリエチレングリコールモノアリルエーテルとのブロック共重合体、直鎖状ジメチルポリシロキサン- α 、 ω -ジヒドロ化合物とポリエ

チレングリコール／プロピレングリコール（５０／５０）共重合体モノアリルエーテルとのブロック共重合体等を挙げることができる。

上記非イオン系界面活性剤としては、例えば、エマルゲン１０５、同４３０、同８１０、同９２０、レオドールＳＰ－４０Ｓ、同ＴＷ－Ｌ１２０、エマノール
5 ３１９９、同４１１０、エキセルＰ－４０Ｓ、ブリッジ３０、同５２、同７２、同９２、アラッセル２０、エマゾール３２０、ツイーン２０、同６０、マージ４５（以上、（株）花王製）、ノニポール５５（三洋化成（株）製）、ケミスタット２５００（三洋化成工業（株）製）、ＳＮ－ＥＸ９２２８（サンノプロ（株）製）、ノナール５３０（東邦化学工業（株）製）などを挙げることができる。

10 本発明のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物におけるこれら界面活性剤の含有量は、組成物全体（本発明の組成物が後述の溶媒を含有するものであるときには溶媒も含む。）に対して好ましくは５重量％以下、さらに好ましくは２重量％以下である。

本発明のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物は、好ましくはさらに溶媒を
15 含有することができ、溶液状または懸濁状態で使用される。

ここで使用できる溶媒としては、上記のシリコン化合物および上記のアルミニウム化合物ならびに任意的に含有されるその他の成分を溶解または分散し、それらと反応しないものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒等を挙げることができる
20 。

これらの具体例としては、炭化水素系溶媒としてｎ－ペンタン、シクロペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、ｎ－ヘプタン、シクロヘプタン、ｎ－オクタン、シクロオクタン、デカン、シクロデカン、ジシクロペンタジエン水素化物、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワラン；
25

エーテル系溶媒としてジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチル

エーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ビス（２－メトキシエチル）エーテル、p－ジオキサン；

- ハロゲン系溶媒として塩化メチレン、クロロホルム等を挙げることが出来る。これら溶媒は、単独でも、あるいは２種以上の混合物としても使用することができる。

これらのうち、上記シリコン化合物とアルミニウム化合物の溶解性および得られる組成物の安定性の点で炭化水素系溶媒または炭化水素系溶媒とエーテル系溶媒との混合物を用いることが好ましい。

- 本発明のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物が溶媒を含有するものである場合、溶媒の使用量は、組成物中の固形分量（組成物の全量から溶媒を除いた量）が組成物全体の好ましくは０．１～５０重量％、さらに好ましくは０．２～３０重量％である。

- 本発明のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物は、基体上に塗布する前に、予め光照射に付すことができる。これにより、シリコン化合物の高分子量化が起こり、組成物の塗布性が向上する。シリコン化合物をアルミニウム化合物と一緒にする前に、シリコン化合物単独に対し予め光照射を付しても同様の効果が得られる。照射する光としては、可視光線、紫外線、遠紫外線その他、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光その他、ＹＡＧレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザー等を使用することができる。これらの光源としては、好ましくは１０～５，０００Ｗの出力のものが用いられる。通常１００～１，０００Ｗで十分である。これらの光源の波長は原料のシラン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが、１７０nm～６００nmが好ましい。

光照射処理を行う際の温度は、好ましくは室温～３００℃以下である。処理時間は０．１～３０分程度である。光照射処理は、非酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。

シリコン・アルミニウム膜の形成方法

かくして得られた本発明のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物を基体上に塗布して組成物の塗膜を形成する。基体の材質、形状等は特に制限はないが、材質は次工程において熱処理を行う場合にはその処理温度に耐えられるものが好ましい。また、塗膜を形成する基体は平面でもよく段差のある非平面でもよく、あるいはパイプのような筒状でもよく、その形態は特に限定されるものではない。これらの基体の材質としては、例えばガラス、金属、プラスチック、セラミックス、磁器などを挙げることができる。ガラスとしては、例えば石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス、鉛ガラスが使用できる。金属としては、例えば金、銀、銅、ニッケル、シリコン、アルミニウム、鉄の他ステンレス鋼などが使用できる。プラスチックとしては、例えばポリイミド、ポリエーテルスルホン等を挙げることができる。さらにこれらの材質形状は塊状、板状、フィルム形状などで特に制限されるものではない。

上記組成物の塗布に際しては、塗布方法は特に限定されず、例えばスピncコート、ディップコート、カーテンコート、ロールコート、スプレーコート、インクジェット、印刷法などにより実施することができる。塗布は1回で行ってもよく、または複数回、重ね塗りすることもできる。

塗膜の厚さとしては形成されるシリコン・アルミニウム膜の用途により適宜の値とすることができるが、例えば、半導体用途に使用する場合には好ましくは50 nm～100 μm、さらに好ましくは100 nm～50 μmとすることができる。また、導電成膜として使用する場合には好ましくは10 nm～20 μm、さらに好ましくは50 nm～10 μmとすることができる。

なお、この厚さは、シリコン・アルミニウム膜形成用組成物が溶媒を含有するものである場合には、溶媒除去後の厚さとして理解されるべきである。

上記基体は、Ti、PdおよびAlよりなる群から選ばれる金属原子を含有する有機金属化合物を含有する溶液で予め塗布され、該有機金属化合物からなる塗膜（下地層）を予め形成するための基体として用いることもできる。このような下地層を有することにより、基体とシリコン・アルミニウム膜との接着が安定に

保持される。

- 5 Ti原子を含む有機金属化合物としては、例えばチタニウムアルコキシド、アミノ基を含有するチタニウム化合物、 β -ジケトンとのチタニウム錯体、シクロペンタジエニル基を含有するチタニウム化合物、ハロゲン基を含有するチタニウム化合物等を挙げることができる。

Pd原子を含む有機金属化合物としては、例えばハロゲン基を有するパラジウム錯体、パラジウムアセテート類、 β -ジケトンとのパラジウム錯体、共役カルボニル基を有する化合物とのパラジウム錯体、ホスフィン系Pd錯体等を挙げることができる。

- 10 また、Al原子を含む有機金属化合物としては、アミン化合物と水素化アルミニウムの錯体を除くものであり、例えばアルミニウムアルコキシド、アルミニウムアルキレート、アルミニウムと β -ジケトンとの錯体等を挙げることができる。

- かかる有機金属化合物の具体例としては、チタニウムアルコキシドとして例えば
- 15 チタニウムメトキシド、チタニウムエトキシド、チタニウム-n-プロポキシド、チタニウム-n-ノニルオキシド、チタニウムステアリルオキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウム-n-ブトキシド、チタニウムイソブトキシド、チタニウム-t-ブトキシド、チタニウムテトラキス（ビス-2, 2-（ア
- 20 シルオキシメチル）ブトキシド、チタニウムトリイソステアロイルイソプロポキシド、チタニウムトリメチルシロキシド、チタニウム-2-エチルヘキソキシド、チタニウムメタクリレートトリイソプロポキシド、（2-メタクリルオキシエトキシ）トリイソプロポキシチタネート、チタニウムメトキシプロポキシド、チタニウムフェノキシド、チタニウムメチルフェノキシド、ポリ（ジブチルチタネート）、ポリ（オクチレンジリコールチタネート）、チタニウムビス（トリエタ
- 25 ノールアミン）ジイソプロポキシド、チタニウムトリス（ドデシルベンゼンスルホネート）イソプロポキシド、チタニウムトリメタクリレートメトキシエトキシエトキシド、チタニウムトリス（ジオクチルピロホスフェート）イソプロポキシド、チタニウムラクテート等；

アミノ基を含有するチタニウム化合物として、例えばテトラキス（ジメチルアミノ）チタニウム、テトラキス（ジエチルアミノ）チタニウム等；

β-ジケトンとのチタニウム錯体としてチタニウムビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシド、トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート）チタニウム、チタニウムオキシドビス（ペンタンジオネート）、チタニウムオキシド（テトラメチルヘプタンジオネート）、チタニウムメタクリルオキシアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタニウムジ-n-ブトキシド（ビス-2, 4-ペンタンジオネート）、チタニウムジイソプロポキシド（ビス-2, 4-ペンタンジオネート）、チタニウムジイソプロポキシドビス（テトラメチルヘプタンジオネート）、チタニウムジイソプロポキシドビス（エチルアセトアセテート）、ジ（i s o-プロポキシド）ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート）チタニウム、チタニウムアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド等；

シクロペンタジエニル基を含有するチタニウム化合物として、例えばチタノセンジクロライド、（トリメチル）ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウム、ジメチルビス（t-ブチルシクロペンタジエニル）チタニウム、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジプロマイド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリプロマイド、ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム、ビスシクロペンタジエニルジエチルチタニウム、ビスシクロペンタジエニルジ-t-ブチルチタニウム、ビスシクロペンタジエニルフェニルチタニウムクロライド、ビスシクロペンタジエニルメチルチタニウムクロライド等；

ハロゲン原子を含有するチタニウム化合物として、例えばインデニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、トリクロロトリス（テトラヒドロフラン）チタネート、テトラクロロビス（テトラヒドロフラン）チタニウム、チタニウムクロライドトリイソプロポキシド、チタニウムイオダイドトリイソプロポキシド、チタニウムジクロライドジエトキシド、ジクロロ

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)チタニウム、テトラクロロビス(シクロヘキシルメルカプト)チタニウム、塩化チタニウム等；

ハロゲン原子を有するパラジウム錯体として、例えば塩化パラジウム、アリルパラジウムクロライド、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム等；

パラジウムアセテート類として、例えばパラジウムアセテート等；

β -ジケトンとのパラジウム錯体として、例えばパラジウム2, 4-ペンタンジオネート、パラジウムヘキサフルオロペンタンジオネート等；

- 10 共役カルボニル基を有する化合物とのパラジウム錯体として、例えばビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム等；

ホスフィン系Pd錯体として、例えばビス[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン]パラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムクロライド、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムアセテート、ジアセテートビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロ[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン]パラジウム、トランス-ジクロロビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム、トランス-ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、トランス-ジクロロビス(トリ-*o*-トリルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等；

- 20 アルミニウムアルコキシドとして、例えばアルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-*n*-ブトキシド、アルミニウム-*s*-ブトキシド、アルミニウム-*t*-ブトキシド、アルミニウムエトキシエトキシエトキシド、アルミニウムフェノキシド、アルミニウムラクテート等；

- アルミニウムアルキレートとして、例えばアルミニウムアセテート、アルミニウムアクリレート、アルミニウムメタクリレート、アルミニウムシクロヘキサンプチレート等；

β -ジケトンとのアルミニウム錯体として、例えばアルミニウム-2, 4-ペンタンジオネート、アルミニウムヘキサフルオロペンタンジオネート、アルミニウム

ム-2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、アルミニウム-s-ブトキシドビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムジ-s-ブトキシドエチルアセトアセテート、アルミニウムジイソプロポキシドエチルアセトアセテート等を挙げることができる。

- 5 これらのうちで、チタニウムイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、チタニウムビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシド、パラジウム-2, 4-ペンタンジオネート、パラジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、アルミニウム-2, 4-ペンタンジオネート、アルミニウムヘキサフルオロペンタンジオネートを用いるのが好ましい。
- 10 これらの有機金属化合物の溶液のために用いられる溶媒としては、単独でまたは水との混合溶媒として該有機金属化合物を溶解できる溶媒を使用することができる。これら溶媒としては、例えば水、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルの
- 15 如きエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸エチル、乳酸エチルの如きエステル類、メタノール、エタノール、プロパノールの如きアルコール類、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、
- 20 N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホアミド、 γ -ブチロラクトンの如き非プロトン性極性溶媒を用いることができる。これら溶媒は、単独でまたは水との混合溶剤として用いることができる。

これらの有機金属化合物の溶液の基板への塗布は、本発明の組成物を塗布する前記塗布方法と同様の方法で行うことができる。塗膜（下地層）の厚みは、溶媒

25 除去後の膜厚として0.001~10 μ mが好ましく、0.005~1 μ mがさらに好ましい。厚すぎると膜の平坦性が得られ難く、薄すぎると基板または接する膜との密着性に劣ることがある。下地層は上記溶液を塗布したのち溶媒を除去することによって形成される。

本発明で用いられる基板は、さらに、同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基板であることができる。それによって基板上の特定部分のみに導電性膜を形成することもできる。

5 疎水性部分に該当する部分は、例えばヘキサメチルシラザン、前記フッ素系界面活性剤等を含む溶液を基板の該当する部分のみに塗布した後、100～500℃で加熱処理することによって形成することができる。該当する部分のみにヘキサメチルシラザン、前記フッ素系界面活性剤等を含む溶液を塗布するためには、あらかじめ基板の全面を後述の親水性に処理した後、必要とする親水性部分をカバーした後、該当する疎水性部分が疎水性になるよう処理する。この親水性部分をカバーする方法は特に限定される訳ではないが、例えば公知のフォトリソグラフ法でパターニングし疎水性部分に該当しない部分を公知のレジストでカバーする方法やマスキングテープを用いて該当しない部分をカバーした後該当する部分に疎水性膜を形成し、次いで公知の方法で使用したレジストまたはマスキングテープを剥離する方法等が用いられる。また、同様な方法で基板全面を疎水性に処理した後、所定の部分のみを親水性処理することもできる。

また、本発明に用いる同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基板の親水性部分に該当する部分は、基板の親水性部分に該当する部分をTi、PdおよびAlよりなる群から選ばれる金属原子を含む有機金属化合物の溶液を塗布および乾燥して得ることができる。

20 かかる有機金属化合物としては、下地膜について上記した有機金属化合物と同じ化合物を好ましく使用することができる。

上記のようにして得られた本発明のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物の塗膜を熱および／または光処理することにより、シリコン・アルミニウム膜に変換することができる。

25 上記熱処理の温度は、100℃以上とするのが好ましく、150℃～500℃とするのがさらに好ましい。加熱時間は30秒から120分程度で十分である。また、熱処理するときの雰囲気は非酸化性雰囲気が好ましく、特に酸素濃度はできる限り低く設定することがより好ましい。水素が存在する雰囲気が好ましく、

その中で熱処理すると良質の膜を得ることができる。上記雰囲気中の水素は、例えば窒素、ヘリウム、アルゴンなどとの混合ガスとして用いてもよい。

また、シリコン・アルミニウム膜形成用組成物の塗膜に対して光照射することによってもシリコン・アルミニウム膜を形成することができる。光処理には、例えば低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノンの如き希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源としては、好ましくは、10～5000Wの出力のものが用いられるが、通常100～1000Wで十分である。これらの光源の波長は特に限定されないが、好ましくは、170nm～600nmである。また形成されるシリコン・アルミニウム膜の質の点でレーザー光の使用が特に好ましい。これらの光照射時の温度は好ましくは通常室温～200℃である。また光照射に際しては、特定部位のみを照射するためにマスクを介して照射してもよい。

光照射する際の雰囲気としては、上記した熱処理時の雰囲気と同様の雰囲気とすることができる。

かくして得られたシリコン・アルミニウム膜は、特に膜中のアルミニウム含量が多いときは、空气中に放置すると容易に酸化されて表面に酸化アルミニウム層が形成されやすいので、本発明のシリコン・アルミニウム膜を導電性膜として用いる場合問題になることがある。この酸化を防ぐために、導電性膜を形成した後、不活性ガス雰囲気下で保護膜溶液を塗布および50～200℃の温度で溶媒を飛散させ膜表面に保護膜を形成することもできる。

この保護膜溶液としては、一般に有機ポリマーを含む溶液が用いられる。この溶液に用いられるポリマーは特に限定されるものではない。例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート等のポリ(メタ)アクリレート；ポリスチレン、ポリブテン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリブタジエン等の単独ポリマー又はこれらポリマーの共重合体を用いることができる。これらポリマー溶液に用いる溶媒は、ポリマーを溶解す

る溶媒を使用することができる。

保護膜を形成する際、その厚さは好ましくは $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

シリコン・アルミニウム膜

- 5 上記のようにして得られたシリコン・アルミニウム膜は、その用途により適宜の膜厚とすることができる。例えば、半導体用途に使用する場合には好ましくは $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。また、導電性膜として使用する場合には好ましくは $10 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50 \text{ nm} \sim 20 \mu\text{m}$ とすることができる。
- 10 上記のようにして得られた本発明のシリコン・アルミニウム膜は、シリコン・アルミニウム膜形成用組成物中の Al/Si 比を反映した Al/Si 比を有し、その値に応じた電気特性を示す。例えば、 Al/Si の原子比を $10^{-5} \sim 10^{-2}$ とすることにより半導体特性を示すシリコン・アルミニウム膜が得られる。一方、 Al/Si の原子比を1以上とすることにより、導電性のシリコン・アル
- 15 ミニウム膜が得られる。また、 Al/Si 原子比が1以上の範囲でその値を調整することにより、任意の電気抵抗値を持つ導電性膜とすることができる。例えば、 Al/Si 原子比を7以上とすることにより十分な導電性を付与することができる。配線や電極材料として用いるために好適なシリコン・アルミニウム膜とすることができる。
- 20 本発明のシリコン・アルミニウム膜は、太陽電池や種々の電気回路に好適に使用することができる。

実施例

以下、実施例により本発明を詳述する。

25 合成例 1

シクロペンタシランの合成

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が3 Lの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフ

ラン 1 L とリチウム金属 18.3 g を仕込み、アルゴンガスでバブリングした。この懸濁液を 0℃ で攪拌しながらジフェニルジクロロシラン 333 g を滴下ロー
トより添加し、滴下終了後、室温下でリチウム金属が完全に消失するまでさらに
12 時間攪拌を続けた。反応混合物を 5 L の氷水中に注ぎ、反応生成物を沈殿さ
5 せた。この沈殿物を濾別し、水でよく洗滌した後シクロヘキサンで洗滌し、真空
乾燥することにより白色固体 140 g を得た。この白色固体 100 g と乾燥した
シクロヘキサン 1,000 mL を 2 L のフラスコに仕込み、塩化アルミニウム 4
g を加え、攪拌しながら室温下で乾燥した塩化水素ガスを 8 時間バブリングした。
ここで別途に、水素化リチウムアルミニウム 40 g とジエチルエーテル 400
10 mL を 3 L のフラスコに仕込み、アルゴン雰囲気下、0℃ で攪拌しながら上記反
応混合物を加え、同温にて 1 時間攪拌後さらに室温で 12 時間攪拌を続けた。反
応混合物より副生物を除去した後、70℃、10 mmHg で減圧蒸留を行ったところ、
無色の液体が 10 g 得られた。このものは IR、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、GC-MS の各スペクトルより、シクロペンタシランであることが判った
15 。

調製例 1

シラン系塗布液 (I) の調製

上記合成例 1 で合成したシクロペンタシラン 2 g をトルエン 8 g に溶解し、20
0 重量% シクロペンタシランを含有するトルエン溶液 (以下、「シラン系塗布液
20 (I)」という。) を調製した。

調製例 2

シラン系塗布液 (II) の調製

上記合成例 1 で調製したシクロペンタシラン 2 g を 10 mL のフラスコに入れ
アルゴン雰囲気下、攪拌しながら 500 W の高圧水銀灯を 20 分間照射した後、
25 トルエン 8 g で希釈し、20 重量% のシラン化合物を含むシラン系塗布液 (II)
) を調整した。

調製例 3

トリエチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体のキシレン溶液の調製

トリエチルアミン20 gのエチルエーテル(100 ml)溶液に、5倍モルの塩化水素ガスをバブリングさせ反応し、沈殿した塩をフィルターで濾別後、100 mlのエチルエーテルで洗浄し乾燥させ24 gのトリエチルアミン塩酸塩を合成した。得られたトリエチルアミン塩酸塩14 gをテトラヒドロフラン500 mlに溶解し、3.8 gのリチウムアルミニウムハイドライドと500 mlのエチルエーテルの懸濁液中へ窒素下室温で1時間かけ滴下し滴下終了後更に6時間室温で反応させた。反応溶液を0.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過し、濾液を窒素下で濃縮し、濃縮中に析出した塩を0.2 μ mのメンブレンフィルターで濾別した。更に300 mlのキシレンを添加後溶媒を窒素下で飛散させ濃縮し、濃縮中に析出する塩を再度0.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過・精製し、反応生成物の40重量%キシレン溶液を得た。

得られた反応生成物は、IRスペクトル、 ^1H -NMRスペクトルにより、トリエチルアミン-アラン錯体であることを確認した。

15 実施例 1

上記調製例1で調製したシラン系塗布液(I) 1.51 gと上記調製例3で調製したトリエチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体のキシレン溶液3.28 gをサンプル瓶に秤量し十分攪拌して、シリコン化合物としてシクロペンタシランを、アルミニウム化合物としてトリエチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体を含有するシリコン・アルミニウム膜形成用組成物(A1/Si原子比=1.0)を調製した。次に、ガラス基板をチタニウムビス(エチルアセトアセテート)ジイソプロポキシドの10%トルエン溶液に1時間浸漬した後大気下100℃で30分及び300℃で30分間乾燥させ基板処理をした。このガラス基板上へ、窒素雰囲気中で上記シリコン・アルミニウム膜形成用組成物を1000 rpmでスピンコートを行ない、直ちに110℃でプレバーク処理を行ない溶媒を除去し、厚さ120 nmの塗膜を形成した。

次いでこの塗膜を窒素雰囲気中でさらに100℃で30分および450℃で30分間加熱したところ、ガラス基板上に金属光沢を有する膜が形成された。この

基板上の膜の膜厚を α step (Tenchor社製) で測定したところ 100 nmであった。この膜の ESCA スペクトルを図 1 に示す。図 1 は、99 eV にシリコンに帰属されるピークと 74.9 eV にアルミニウムに帰属されるピークが観察され、得られた膜がシリコンとアルミニウムを含有するシリコン・アルミニウム膜であることを示した。また、ESCA から求めた組成比は、Al/Si = 3.5 (原子比) であった。

この膜の面抵抗を抵抗率/シート抵抗測定器 (ナプソン (株) 製、形式「Model RT-80」) によって測定したところ、3 k Ω /□であった。

10 実施例 2

実施例 1 において、調製例 3 で調製したトリエチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体のキシレン溶液 3.28 g の代わりに、ジイソブチルアルミニウムヒドライドの 1 mol/L トルエン溶液 200 mL を使用した以外は実施例 1 と同様にして実施し、ガラス基板上に金属光沢を有する膜を得た。この基板上的膜の厚さを α step (Tenchor社製) で測定したところ 150 nm であった。ESCA から求めた Si と Al の組成比は、Si : Al = 4 : 96 (原子比) を示し、得られた膜が、シリコンとアルミニウムを含有するシリコン・アルミニウム膜であることを示した。また、この膜の面抵抗値は 5 Ω /□を示した。

実施例 3

20 乾燥窒素下で、上記調製例 1 で調製したシラン系塗布液 (I) 1.35 g と上記調製例 3 で調製したトリエチルアミンと水素化アルミニウムの錯体のキシレン溶液 0.33 g をサンプル瓶に秤量し十分攪拌してシクロペンタシランおよびトリエチルアミンと水素化アルミニウムの錯体を含有する組成物を調製した。この塗布液を用い、実施例 1 と同様にして実施し、ガラス基板上に金属光沢のある膜を作製した。この基板上的膜の膜厚を α step (Tenchor社製) で測定したところ 130 nm であった。ESCA から求めた Si と Al の組成比は、Si : Al = 97 : 3 (原子比) を示し、得られた膜が、シリコンとアルミニウムを含有するシリコン・アルミニウム膜であることを示した。また、この膜の面抵

抗値は $20\text{ M}\Omega/\square$ を示した。

実施例 4

乾燥窒素下で、上記調製例 2 で調製したシラン系塗布液 (I I) 1.51 g と上記調製例 3 で調製したトリエチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体のキシレン溶液 3.28 g をサンプル瓶に秤量し十分攪拌してシクロペンタシランおよびトリエチルアミンと水素化アルミニウムの錯体を含有する組成物を調製した。この塗布液を用い、実施例 1 と同様にして実施し、ガラス基板上に金属光沢のある膜を作製した。この基板上的膜の膜厚を αstep (Tenchor 社製) で測定したところ 210 nm であった。ESCA から求めた Si と Al の組成比は、
5 Si : Al = 19 : 81 (原子比) を示し、得られた膜が、シリコンとアルミニウムを含有するシリコン・アルミニウム膜であることを示した。また、この膜の面抵抗値は $1.3\text{ k}\Omega/\square$ を示した。
10

実施例 5

乾燥窒素下で、上記調製例 2 で調製したシラン系塗布液 (I I) 1.35 g と上記調製例 3 で調製したトリエチルアミンと水素化アルミニウムとの錯体のキシレン溶液 0.33 g をサンプル瓶に秤量し十分攪拌してシクロペンタシランおよびトリエチルアミンと水素化アルミニウムの錯体を含有する組成物を調製した。この塗布液を用い、実施例 1 と同様にして実施し、ガラス基板上に金属光沢のある膜を作製した。この基板上的膜の膜厚を αstep (Tenchor 社製) で測定したところ 220 nm であった。ESCA から求めた Si と Al の組成比は、
15 Si : Al = 96 : 4 (原子比) を示し、得られた膜が、シリコンとアルミニウムを含有するシリコン・アルミニウム膜であることを示した。また、この膜の面抵抗値は $1.7\text{ M}\Omega/\square$ を示した。
20

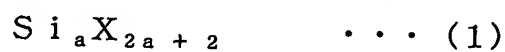
25 以上のとおり、本発明によると、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコン・アルミニウム膜を簡便に形成するための組成物、その組成物を用いてシリコン・アルミニウム膜を形成する方法およびその方法により形成されたシリコン・アルミニウム膜が提供される。本発明の方法により

形成されるシリコン・アルミニウム膜はその電気特性を半導体領域から導電性領域まで任意にコントロールすることができ、太陽電池や種々の電気回路に好適に使用することができる。

請求の範囲

1. シリコン化合物およびアルミニウム化合物を含有することを特徴とするシリコン・アルミニウム膜形成用組成物。

2. 上記シリコン化合物が、下記式（1）～（4）：



ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基であり、aは2以上の整数である。



ここで、Xは上記式（1）におけると同じであり、bは3以上の整数である。



ここで、Xは上記式（1）におけると同じであり、cは6以上の整数である。



ここで、Xは上記式（1）におけると同じである。

のそれぞれで表わされる化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物。

3. 上記アルミニウム化合物が、下記式（5）



ここで、Yは水素原子または一価の有機基である。

で表される化合物およびアミン化合物と水素化アルミニウムの錯体よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物。

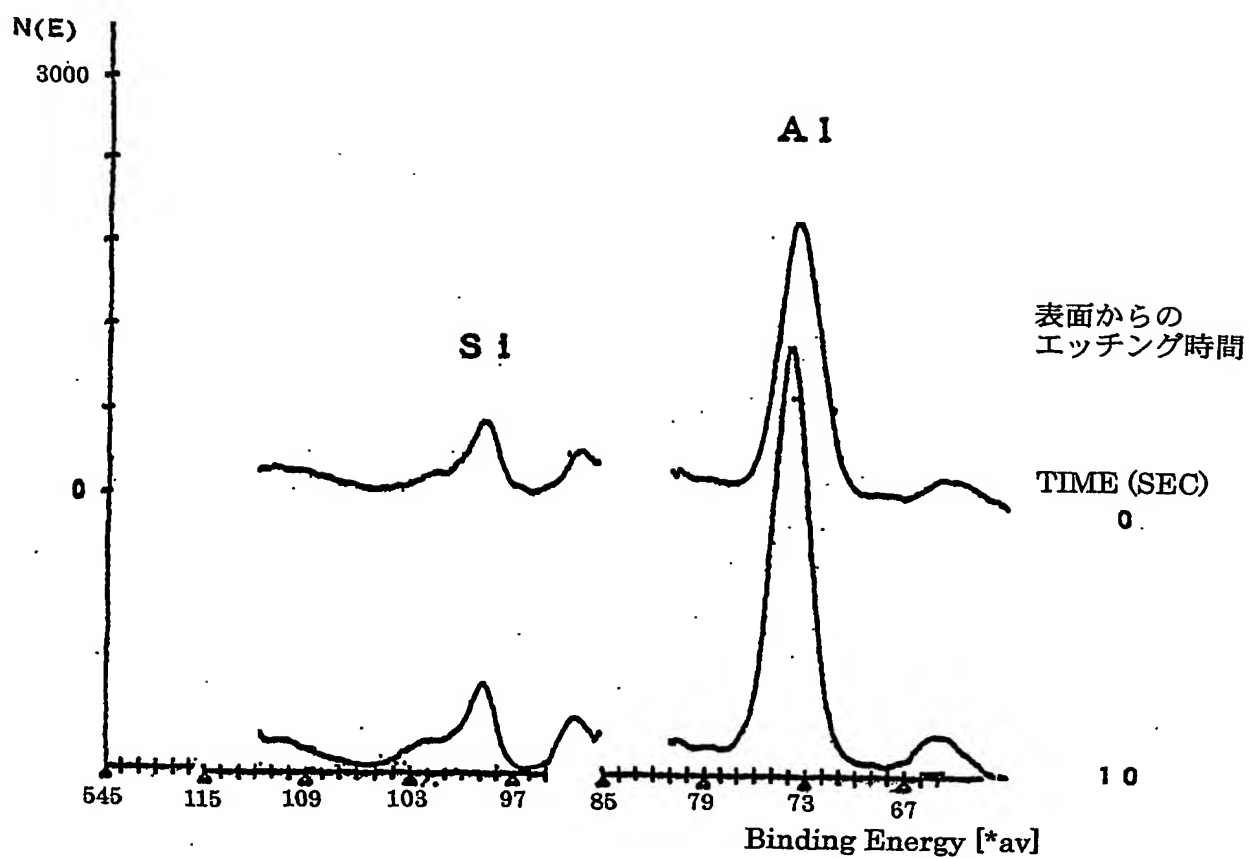
4. 基体上に請求項1～3のいずれかに記載のシリコン・アルミニウム膜形成用組成物の塗膜を形成し、次いで熱および／または光処理することを特徴とする

、シリコン・アルミニウム膜の形成方法。

5. 請求項4の方法により形成されたシリコン・アルミニウム膜。

1 / 1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C18/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C18/00-20/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95/04168 A1 (EPICHEM. LTD.), 09 February, 1995 (09.02.95), & JP 9-501985 A & US 5863836 A & EP 804631 B1 & CN 1130924 A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 February, 2004 (25.02.04)

Date of mailing of the international search report
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 23 C 18 / 08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 23 C 18 / 00 - 20 / 08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 95/04168 A1 (EPICHEM LIMITED) 1995. 02. 09 & JP 9-501985 A & US 5863836 A & EP 804631 B1 & CN 1130924 A	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 02. 2004

国際調査報告の発送日

09. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E

9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423